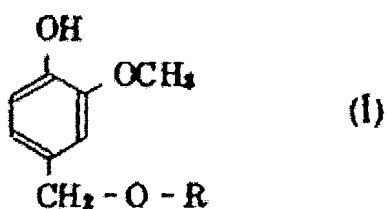


Abstract of **JP-B-61-055889**

**NEW MATERIAL:**A vanillyl alcohol derivative shown by the formula (R is 3-6C alkyl).

**EXAMPLE:**Vanillyl n-propyl ether. **USE:**A useful ingredient for a salty taste matter as a flavoring and plaster for the skin, especially heat-sensitive plaster. Having extremely strong salty taste. When a solution obtained by diluting it with a solvent is applied to the skin, it produces a feeling like a burn.

**PROCESS:**For example, a 3-6C alcohol is blended with about 5wt% conc. hydrochloric acid and heated at about 70 deg.C to give a strongly acidic alcohol, to which vanillyl alcohol is added slowly and reacted completely while being kept at 70 deg.C. After the reaction is over, hydrochloric acid is neutralized with an alkali aqueous solution and a compound shown by the formula is obtained by extracting with a solvent.



## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭61-55889

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和61年(1986)11月29日

A 61 K 7/16

7133-4C

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 歯磨組成物

⑯ 特 願 昭55-159140

⑰ 公 開 昭57-82308

⑱ 出 願 昭55(1980)11月12日

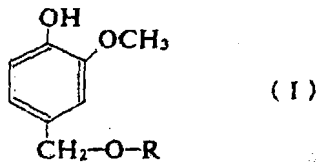
⑲ 昭57(1982)5月22日

⑳ 発 明 者 大 久 保 征 彦 横浜市南区永田町511-1  
 ㉑ 発 明 者 北 村 達 男 伊勢原市高森5-17-405  
 ㉒ 発 明 者 天 野 章 横浜市港南区下永谷町2274-23  
 ㉓ 発 明 者 吉 田 利 男 横浜市神奈川区松見町3-942-2  
 ㉔ 出 願 人 高砂香料工業株式会社 東京都港区高輪3丁目19番22号  
 ㉕ 代 理 人 弁理士 有賀 三幸 外1名  
 審 査 官 今 井 勲

1

## ⑳ 特許請求の範囲

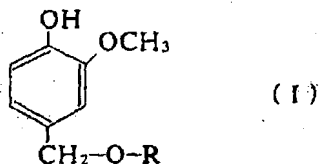
1. 歯磨素材に次の一般式 (I)



(式中、Rは炭素数1～6を有するアルキル基を示す)で表わされるワニリルアルコール誘導体の1種または2種以上を配合したことを特徴とする歯磨組成物。

発明の詳細な説明

本発明は清涼感を増進させるワニリルアルコール誘導体を配合してなる歯磨組成物に関する。更にくわしくは、歯磨素材に次の一般式 (I)



(式中、Rは炭素数1～6を有するアルキル基を示す)で表わされるワニリルアルコール誘導体の1種または2種以上を配合したことを特徴とする歯磨組成物に関する。

一般に、歯磨は清掃研磨剤、粘稠剤、湿潤剤、起

2

等から構成されている。歯磨の製品価値を定める一つの重要な要因として、使用の際の口腔内での清涼感があり、従来から清涼剤としてペパーミントオイル、メントールがひろく用いられている。しかしながら、メントール等をもちいて強い清涼感を得るには、この配合量を増加させる必要があるが、あまりに多量を使用するときは、メントールの有する苦味があらわれるとか、薬効剤の効果を損い、香気の変化をもたらす等の弊害を生ずるという欠点があり、歯磨素材に影響を与えることなく、強い清涼感を与える歯磨用清涼剤の開発が望まれていた。

そこで、本発明者は、これについて鋭意研究を行つた結果、上記一般式で表わされるワニリルアルコール誘導体はそれ自体強い辛味性を有するものであるが、これを歯磨素材に配合すると清涼感が著しく増大されること、すなわち、歯磨用清涼剤として極めて優れた特性を有することを見出し、本発明を完成した。

従つて、本発明は、(I)式のワニリルアルコール誘導体の1種または2種以上を配合した清涼感の優れた歯磨組成物を提供するものである。

本発明で使用されるワニリルアルコール誘導体(I)の具体例としては、例えば、ワニリルメチルエーテル、ワニリルエチルエーテル、ワニリル n-プロピルエーテル、ワニリルイソプロピ

ルエーテル、ワニリル n-ブチルエーテル、ワニリル イソブチルエーテル、ワニリル n-アミルエーテル、ワニリルイソアミルエーテル、ワニリル n-ヘキシルエーテル等が挙げられる。このうち、ワニリル メチルエーテル及びワニリル エチルエーテルは、ワニラ豆の抽出液中にその香気成分として存在することが知られている〔J. Agric. Food Chem., Vol.26, No.1, 195頁(1978)〕が、このものが歯磨用清涼剤として使用できることを示唆する文献は未だみあたらない。また、上記一般式(I)中RがC<sub>3</sub>~のアルキル基である化合物は、本発明者等が昭和55年特許願第82530号(特開昭57-9729号公報参照)をもつて特許出願した新規化合物である。

本発明に使用するワニリルアルコール誘導体は公知の方法、例えばアルコール類に濃塩酸を作用させてクロライドとなし、これにアルコール中でナトリウムアルコラートを反応させる方法(「香料」, No.113, 65頁, 昭和50年12月発行)、あるいはアルコール類にイオン交換樹脂を触媒としてアルコールを反応させる方法〔J. Org. Chem. Vol.27, 2662 (1962)〕等を利用して製造することもできるが、本発明者らによつて見出された、上記方法に比較してより工業的な方法によつてつくることが出来る。すなわち、所望するアルキルエーテル化合物を構成するところのアルキル基に相当するアルキルアルコールに約5重量%程度の濃塩酸を混合し、約70°C附近に加熱しておき、これにワニリルアルコールを徐々に加えた後、約70°Cで充分に反応させる。この際アルキルアルコール\*

\*は溶媒を兼ねさせる量、すなわちワニリルアルコールに対しモル比で約10倍程度用いるのが好ましい。反応終了後はアルカリ水溶液で塩酸を中和し、常法により溶剤抽出、乾燥を行つた後蒸留して目的物を得る。また水に対する溶解度の比較的大きいn-プロピルアルコールを用いるときは、ワニリンに等モル量の5~10%苛性ソーダ水溶液とn-プロピルアルコールを混合し、これに計算量の約2倍の水素化ホウ素ナトリウムを加える。n-プロピルアルコールは溶媒としても使用し得る量、すなわちワニリンに対しモル比で20倍程度を使用することが好ましい。この混合物を約35°Cに於て3~5時間反応させる。ここにワニリルアルコールのホウ素化合物が生成する。次に室温で濃塩酸を用いて反応液を酸性にしたのち、加熱し、約70°Cでエーテル化の反応を完結させる。反応終了後、アルカリ水溶液で塩酸を中和し、溶剤抽出、乾燥、蒸留を行つてワニリル n-プロピルエーテルを得る。

斯くして得られたワニリルアルコール誘導体は、前述の如く、辛味性を有し、これを歯磨素材に配合したときの清涼感はこの辛味性の強さに大略比例する。ワニリルアルコール誘導体の辛味の強さは置換基の種類によつて次のごとく異なる。すなわち、各被検体の1%エチルアルコール溶液を調整し、この1gを秤量し、更に100mlの蒸留水で希釈し、この溶液について検味を行い、辛味の最も強いものを5、辛味を感じないものを0として、0~5段階に評価した結果は表1のとおりである。

表

1

(I)式中R	メチル	エチル	n-プロピル	n-ブチル	n-アミル	イソアミル	n-ヘキシル
辛味度	0~1	1	3	5	4	4	3

ワニリル n-ブチルエーテルが最も強く、ワニリル メチルエーテルが最も弱い。ワニリル メチルエーテルの場合、濃度を2倍にすれば上の試験のワニリル エチルエーテルに相当する程度の辛味性を有している。さらに、トウガラシの辛味成分として著名なカプサイシンの1%エチルアルコール溶液1gを秤取し、これを100ml蒸留水で希釈して基準溶液とし、この基準溶液を蒸留水で希釈してゆき、被検溶液と同じ辛味を呈する希

釈度を測定して調べたところ、ワニリル n-ブチルエーテルはカプサイシンの約1/20の辛味を示した。

本発明において、ワニリルアルコール誘導体は、その辛味性の強さに応じて歯磨組成物中に配合する量が選定される。普通は歯磨組成物に対し1~20ppm、好ましくは2~15ppmが用いられる。本発明の歯磨組成物は煉歯磨、潤製歯磨、粉歯磨、水歯磨等のいずれ製品形態にも構成するこ

5

6

とが出来る。また、通常一般に用いられる歯磨素材と、本発明に使用するワニリルアルコール誘導体は製造上何ら支障なく配合出来る。すなわち一般的に使用されている不溶性メタリン酸ソーダ、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、第二リン酸カルシウム等の清掃研磨剤、サツカリン等の甘味剤、グリセリン等の湿潤剤、ソジウム、カルボキシメチルセルローズ等の粘稠剤、ソジウム、ラウリル、サルフェート等の起泡剤、薬効剤、香料、着色料等と配合しても、それらの性質及び使用目的に何らの影響もあたえない。また、従来から使用されているメントールと併用するとき、清涼感を増大または増強せしめることができるか、あるいはその使用量を低減させることができる。

叙上の如く、本発明の歯磨組成物は、従来の歯磨にくらべてメントールの使用量を多くすることなく、清涼感を著しく増大せしめ、口腔内に爽快な感触とさわやかさをあたえることのできる極めて優れたものである。

次に試験例及び実施例を挙げて説明する。

#### 試験例（清涼感の官能試験）

次に示す実施例1の歯磨組成物(A)と、実施例1からワニリル n-ブチルエーテルを除いた歯磨組成物(B)を比較した。

#### (i) 試験方法

パネルの口中を洗浄した後、パネルを2組にわけ、1組は先づ歯磨(A)を使用した後、口中を洗浄し、次に歯磨(B)を使用してその清涼感を比較した。他の組は先づ歯磨(B)を使用した後、口中を洗浄し、次に歯磨(A)を使用して清涼感を比較した。

#### (ii) 試験結果

パネル数	40名
「(A)の方が清涼感が強い」とした者	23名
「(A)の方が清涼感が弱い」とした者	9名
「どちらとも云えない」とした者	8名

この結果、2点比較法でカイニ乗検定において5%の危険率をもち有意差を認めた。

#### 実施例 1

##### 練歯磨

(重量%)

第二リン酸カルシウム	50
ソジウムカルボキシメチルセルローズ	1

ソジウムラウリルサルフェート	1.5
グリセリン	25
サツカリン	0.15
薬効剤	適量
「ツース ベースト フレーバー X-9135」(高砂香料工業株式会社製香料)	0.8
メントール	0.2
ワニリル n-ブチルエーテル (エチルアルコール1%溶液)	0.06
水	適量
	100

#### 実施例 2

##### 練歯磨

(重量%)

15 第二磷酸カルシウム	50
アイリツシユ モス	1.1
ソジウムラウリルサルフェート	1.5
グリセリン	25
サツカリン	0.2
20 薬効剤	適量
「ツース ベースト フレーバー X-9135」(高砂香料工業株式会社製香料)	0.8
メントール	0.2
ワニリル n-ブチルエーテル (エチルアルコール1%溶液)	0.03
水	適量
	100

#### 実施例 3

##### 練歯磨

(重量%)

30 重質炭酸カルシウム	33
軽質炭酸カルシウム	22
ソジウムカルボキシメチルセルローズ	1
ソジウムラウリルサルフェート	1.4
35 グリセリン	25
サツカリン	0.15
薬効剤	適量
「ツース ベースト フレーバー X-9135」(高砂香料工業株式会社製香料)	0.8
メントール	0.2
ワニリル n-ブチルエーテル (エチルアルコール1%溶液)	0.03
ワニリル n-エチルエーテル (エチルアルコール1%溶液)	0.04

7

8

ワニリル n-メチルエーテル (エチルアルコール 1%溶液)	0.05	水	適量
水	適量	実施例 5	100
	100	粉歯磨	
実施例 4		5	(重量%)
潤製歯磨		軽質炭酸カルシウム	49
	(重量%)	重質炭酸カルシウム	33
第二リン酸カルシウム	50	グリセリン	5
炭酸カルシウム	30	ソジウムラウリルサルファート	1
グリセリン	9	10 サツカリン	0.15
ソジウムラウリルサルファート	1.4	薬効剤	適量
サツカリン	0.1	「ツース ペースト フレーバー X-9135」(高	
薬効剤	適量	砂香料工業株式会社製香料)	0.8
「ツース ペースト フレーバー X-9135」(高		メントール	0.2
砂香料工業株式会社製香料)	0.8	15 ワニリル n-ブチルエーテル (エチルアルコール 1%溶液)	0.02
メントール	0.2	ワニリル n-アミルエーテル (エチルアルコール 1%溶液)	0.02
ワニリル n-ブチルエーテル (エチルアルコール 1%溶液)	0.03	水	適量
ワニリル n-ヘキシルエーテル (エチルアルコール 1%溶液)	0.01	20	100